

PAT-NO: JP363256945A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63256945 A  
TITLE: DIRECT POSITIVE SILVER HALIDE  
PHOTOGRAPHIC EMULSION  
PUBN-DATE: October 24, 1988

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
MIURA, TAKETOSHI  
TANAKA, AKIRA

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME MITSUBISHI PAPER MILLS LTD COUNTRY  
N/A

APPL-NO: JP62091527

APPL-DATE: April 13, 1987

INT-CL (IPC): G03C001/485, G03C001/19 , G03C001/36

US-CL-CURRENT: 430/559, 430/606

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the titled emulsion having the high sensitivity and the low fogging level by incorporating a specified org. desensitizer together with a cyanine dyestuff having a reduction voltage of -0.40&sim;-1.50V and an oxidation voltage of +0.55&sim;+1.80V in the titled emulsion.

CONSTITUTION: The titled emulsion contains the cyanine dyestuff having the reduction voltage of -0.40&sim;-1.50V and the oxidation voltage of

+0.55~+1.80V, and at least one of the org. desensitizer shown by formula I or II. In formulas I and II, R<sub>1</sub> and R are each alkyl group, R<sub>2</sub>~R<sub>4</sub> are each hydrogen atom. or alkyl group, etc., X~- and Y~- are each an anion, Z is an atomic group necessary for forming a 5 or 6 membered nitrogen-contg. heterocyclic ring. Thus, the direct positive silver halide photographic sensitive material having the high sensitivity and the low fogging is obtd.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-256945

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>G 03 C 1/485  
1/19  
1/36

識別記号

庁内整理番号  
7915-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)10月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 直接ポジ用ハロゲン化銀写真乳剤

⑯ 特 願 昭62-91527

⑰ 出 願 昭62(1987)4月13日

⑱ 発明者 三浦 健俊 京都府長岡市開田1丁目6番6号 三菱製紙株式会社京都工場内

⑲ 発明者 田中 韶 京都府長岡市開田1丁目6番6号 三菱製紙株式会社京都工場内

⑳ 出願人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

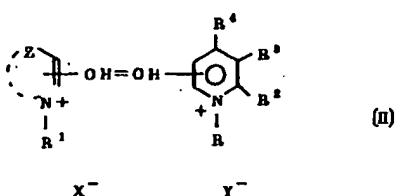
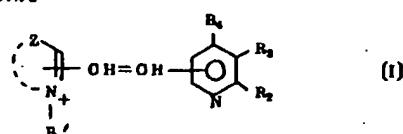
## 明細書

## 1. 発明の名称

直接ポジ用ハロゲン化銀写真乳剤

## 2. 特許請求の範囲

(1)還元電位が-0.40V~-1.50Vで酸化電位が+0.55V~+1.80Vのシアニン色素と一液式(I)又は(II)の有機減感剤を少なくとも1種含有する事を特徴とする直接ポジ用ハロゲン化銀写真乳剤。

〔式中 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>は同じでも異なるてもよく、

それぞれアルキル基を示す。R<sup>3</sup>~R<sup>4</sup>は同じでも異なるってしてもよく、水素原子、アルキル基、アリール基を示す。

又、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>でベンゼン環を形成してもよい。X<sup>-</sup>、Y<sup>-</sup>はアニオンであり、同じでも異なるっててもよい。2は5又は6員複合環複素環を形成するのに必要な原子群を表わす。〕

## 3. 発明の詳細な説明

## (A) 産業上の利用分野

本発明は直接ポジ用ハロゲン化銀写真乳剤に関するものであり、更に詳しくはシアニン色素と新規有機減感剤により分光増感された直接ポジ用ハロゲン化銀写真乳剤に関するものである。

## (B) 従来技術及びその問題点

直接ポジ用はある種のハロゲン化銀写真乳剤を用いて得る事ができる。例えば米国特許第3,501,307号明細書に記載されている様に、カフリを与えたハロゲン化銀と電子受容体から組み立てられた写真乳剤がある。この様の写真乳剤を感度化するためには、カブラセ剤や電子受容体の追

択が重要であり、分光増感の技術も使われている。分光増感に使われるものはシアニン色素が多く、多数の増感色素が報告されている。又、電子受容体として使われるものは、ビナクリブトール・イエローに代表される減感色素、パラコートに代表される有機酸感剤である。シアニン色素とこれらの電子受容体を組み合わせることにより、高感度の直接ポジ用ハロゲン化銀写真乳剤を得る事ができる。しかしながら、パラコートとの組み合わせはカブリを生じやすい。さらにパラコート自身の毒性にも問題がある。又、ビナクリブトール・イエローと増感色素の併用においては、カブリは少ないが現像処理後、残存色素による着色（色汚染）を生じる事も多い。

## (d) 発明の目的

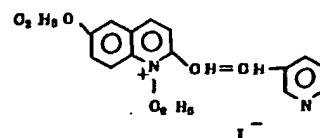
本発明者等は高感度で低カブリの直接ポジ用ハロゲン化銀写真乳剤を開発するために鋭意研究を重ねた結果、シアニン色素に新規有機酸感剤を組み合わせることにより、その目的を達成する事ができた。

- 3 -

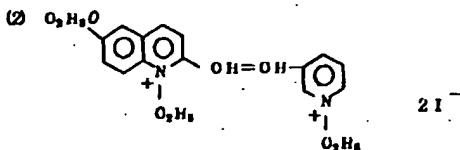
していてもよい。 $X^-$ 、 $Y^-$ は同じでも異なっていてもよく、アニオンであり、ハライドイオン、スルホン酸イオン、過塩素酸イオン等を表わし、分子内塩でもよい。 $Z$ は5又は6員環含窒素複雑環を形成するのに必要な原子群を表わす。その複雑環の具体例としては、2-キノリン基、4-キノリン基、ベンゾチアゾール基インドレニン基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾイミダゾール基、アクリジン基、イミダゾキノキサリン基1-8-ナフチリジン基、ベンゾ(1)キノリン基等がある。

次に本発明で使用される有機酸感剤の代表的な例をあげる。

(1)

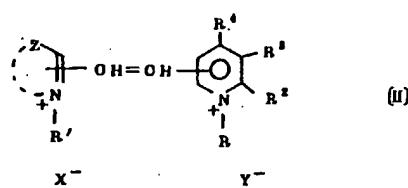
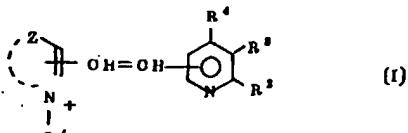
 $I^-$ 

(2)

 $2I^-$ 

## (e) 発明の構成

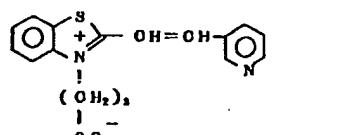
一般式(I)又は(II)の新規有機酸感剤と還元電位が-0.40V～-1.50Vかつ酸化電位が+0.55V～+1.80Vのシアニン色素を組み合わせることにより、高感度でカブリレベルの低い直接ポジ用ハロゲン化銀写真乳剤が得られた。

 $X^-$        $Y^-$ 

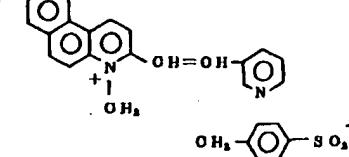
式中  $R^1$ 、 $R^2$ は同じでも異なってもよく、それぞれアルキル基を示す。 $R^3$ ～ $R^6$ は同じでも異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、アリール基であり、 $R^3$ と $R^4$ 、 $R^5$ と $R^6$ でベンゼン環を形成

- 4 -

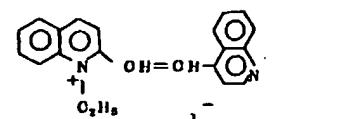
(3)



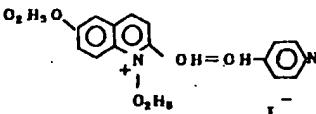
(4)



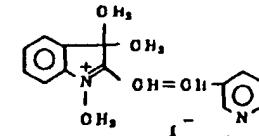
(5)



(6)



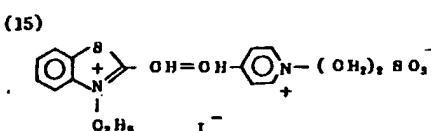
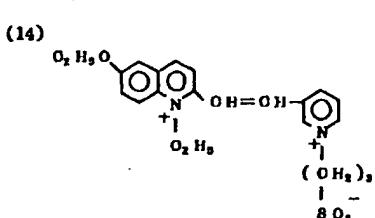
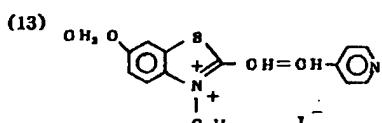
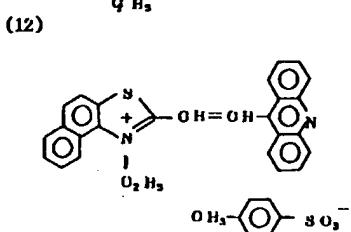
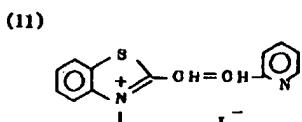
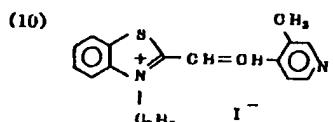
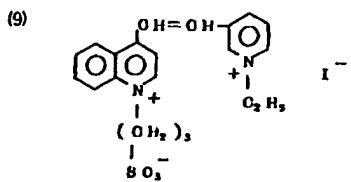
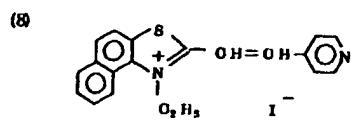
(7)



- 6 -

- 5 -

-324-



次に本発明に用いられる新規な有機染料の合成法について、その代表的な例を述べる。

#### 化合物(I)の合成

N-エチル-6-エトキシキナルジニウム・ア  
イオダイド 1.75 g と 3-ホルミルビリジン 0.5  
1.4 g を無水酢酸 4 ml 中で 30 分加熱還流した。

放冷後、析晶を汎取し、エーテルで洗浄後、エタ

- 7 -

- 8 -

ノールから再結晶した。 m P 234° (dec)

収量 0.7 g

#### 化合物(2)の合成

3-ホルミルビリジン 4.2 g とヨウ化エチル 15  
ml を 8 時間加熱還流し、放冷後、析晶汎取し、エ  
ーテルで洗った。 収量 1.07 g

m P 133-4°

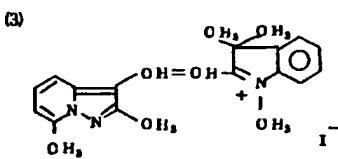
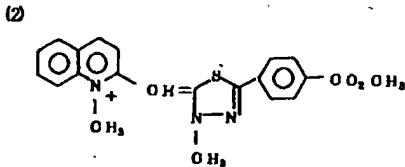
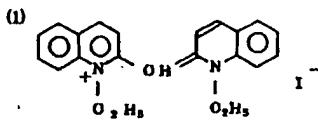
この様にして得た 3-ホルミル-N-エチル-  
ビリジニウムアイオダイド 1.305 g と N-エチ  
ル-6-エトキシキナルジニウム・アイオダイド  
1.71 g を無水酢酸 1.3 ml 中で 20 分加熱還流し  
た。放冷後析晶を汎取し、エーテルで洗浄後、メ  
タノールから再結晶した。 収量 1.70 g

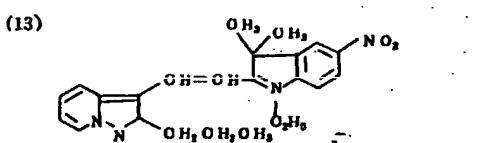
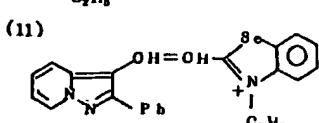
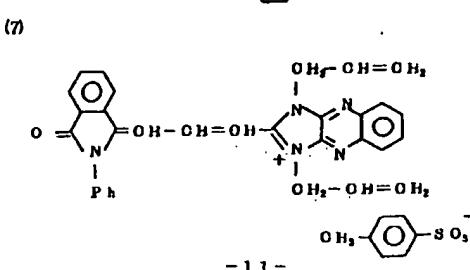
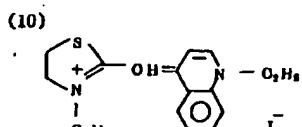
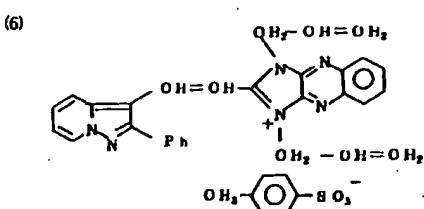
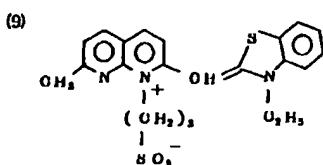
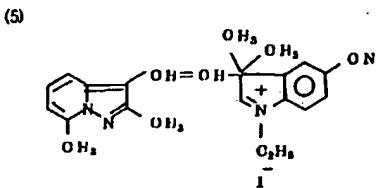
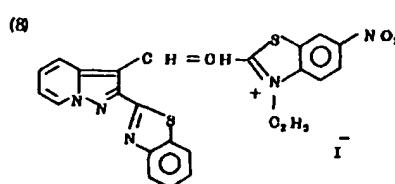
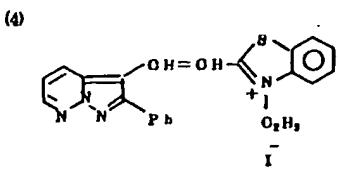
m P 248° (dec)

本発明で使用される他の試験剤も上記合成に準  
じて容易に合成する事ができる。

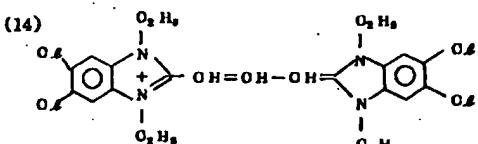
本発明で用いられる紺感色素は還元電位 ( $E_R$ )  
が -0.40 V ~ -1.20 V で酸化電位 ( $E_{ox}$ ) が  
+0.85 V ~ +1.80 V のものである。成化還元

電位の測定はポーラログラフィーでも行えるが操作  
が簡便で再現性の良好なサイクリックボルタン  
メトリーで行なった。測定浴媒はアセトニトリル  
であり、支持電解質はテトラ-エーブルアンモ  
ニウム・バーコロレイト (0.1 M) を使った。試  
料の濃度は  $10^{-6} \sim 10^{-5}$  M であり、参照電極  
は S O E、作用電極は静止白金電極を使った。次  
に本発明で使用される色素の代表的な例をあげる。





色 級	$\lambda_{\text{max}}$	$E_B$	$E_{\text{ox}}$
( 1 )	525	-1.12	+0.86
( 2 )	485	-1.10	+1.28
( 3 )	504	-0.78	+1.41
( 4 )	432	-0.78	+1.72
( 5 )	519	-0.73	+1.49
( 6 )	443	-0.58	+1.80
( 7 )	471	-0.40	+1.70
( 8 )	505	-0.46	+1.69
( 9 )	495	-1.08	+1.20
( 10 )	460	-0.96	+1.15
( 11 )	480	-0.84	+1.42
( 12 )	508	-0.82	+1.41
( 13 )	519	-0.64	+1.55
( 14 )	514	-1.50	+0.58



本発明で使用される色素の前駆代表例のメタノール浴液の吸収極大値(  $\lambda_{\text{max}}$  ) 及び酸化還元電位は次のとおりである。

(以下余白)

本発明においては、公知の方法でシアニン色素と感光剤をハロゲン化銀写真乳剤に添加することができる。例えば、メタノール、エタノール、イソブロバノール、ビリジン、ジメチルホルムアミド、アセトン、水等の単独または混合した浴液の

浴液として添加することができる。また、超音波分散を用いて、乳剤中に加えることもできる。更に、オガ乳剤について公知の方法、例えば米国特許第3,482,981号、同第3,585,195号、同第3,469,987号、同第3,649,286号、同第3,485,634号、同第3,342,605号、および同第2,912,343号明細書に記載された方法も用いることができる。

本発明において用いられる増感色素及び感光剤の添加量は、ハロゲン化銀写真乳剤の種々の因子によって変化するが、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$  mole/mole Ag の範囲である。

乳剤への色素の添加は、乳剤製造のどの段階でも行えるが、液布直前に行うのが特に好ましい。又、色素と感光剤の添加順序は同時又は、どちらが先でもよい。

本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤には、塩化銀、溴化銀、塩化銀、溴化銀、塩溴溴化銀、または、溴溴化銀乳剤がある。

高感度の直接ポジ用ハロゲン化銀写真乳剤を得

-15-

ソーブニル (Henri Saubener) によりシアンセ・アンダストリーフォトグラフィック (Science et Industrie Photographique) 26巻57~65頁 (1957年発行) に記載された化学増感の方法を用いると好ましい結果が得られる。

本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤は遊元剤により、カブリを与えることができる。遊元剤の具体例としては、塩第一鉛、二酸化チオ尿素、ホルマリン、ヒドラジンおよびその誘導体、アミンボラン等がある。

本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤は金化合物によっても、カブリを与えることができる。金化合物の具体例としては、例えば、塩化金銀、塩化金銀カリウム、チオ硫酸金カリウム等がある。

本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤は遊元剤と銀よりも貴金属の金化合物とを組み合せることによっても、カブリを与えることができる。銀電位よりも貴金属の金化合物の具体例としては、前述の金化合物の他に塩化白金銀カリウム等の白金化合物、ヘキサクロロイリジウム酸カリウ

ムためには、80モル%以上の臭化物を含むハロゲン化銀写真乳剤が好ましい。

本発明において用いられるハロゲン化銀写真乳剤には、単分散のもの、単分散でないものの両方が含まれるが、単分散のものの方がより好ましい。

また、本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤の晶癖は、立方体のものでも、正八面体のものでもよいが、立方体のものの方がより好ましい。また、本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤の粒子は、規則正しいものが好ましい。

本発明には、ハロゲン化銀結晶内部に自由電子を捕獲する核を有し、表面に化学カブリ剤でカブリを与えた乳剤を用いてもよい。この型の乳剤の製造は、例えば、米国特許第3,367,778号、同第3,632,340号、同第3,709,689号の各明細書に記載されている。

本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤は光または、化学カブリ剤によりかぶらされる。化学的にカブリを賦与する方法には、例えばアントワント・オートー (Antoine Haute) やアンリ・

-16-

ム等の白金化合物、ヘキサクロロイリジウム酸カリウム等のイリジウム化合物が用いられる。

更に、上記の方法と、チオ硫酸ナトリウムやアリルチオ尿素等の含硫増感剤、または、チオシアニ酸カリウム等のチオシアニ酸化合物を併用することにより、ハロゲン化銀写真乳剤をかぶらせるともできる。

本発明において用いられる保護コロイドとしては、例えば、ゼラチン、アルブミン、寒天、アラビアゴム、アルギン酸等の天然物、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、セルロースエーテル等の如き水溶性合成樹脂等が挙げられる。

本発明においては、安定剤、増白剤、紫外線吸収剤、硬膜剤、界面活性剤、防腐剤、可塑剤、マット化剤等の各種添加剤をハロゲン化銀写真乳剤に含ませることができる。

本発明において用いられる支持体としては、例えばポリエチレンテレフタート、セルロースアセテート等の樹脂フィルム、合成紙、耐水紙等が挙げられる。また、プラスチックがラミネートさ

れた紙も使用することができる。これらの支持体上に必要に応じて、公知の方法により下引層を設けることもできる。

本発明の直接ポジ用ハロゲン化銀写真乳剤を散布した感光材料は、公知の現像、定着、漂白等の各処理浴、あるいは、これらが組み合わされた処理浴により処理される。

本発明の特徴は還元電位 ( $E_{\text{ER}}$ ) が  $-0.40 \text{ V} \sim -1.50 \text{ V}$  で酸化電位 ( $E_{\text{ox}}$ ) が  $+0.55 \text{ V} \sim +1.80 \text{ V}$  のシアニン色素と新規減感剤を組み合わせる事により高感度、低カブリの直接ポジ用ハロゲン化銀写真乳剤が得られる点にある。

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、もちろん本発明がこれに限定されるものではない。

#### (4) 実施例

コントロール・ダブル・ラン法を用いて、次臭化銀乳剝 (ヨード2モル%) を調製した。この原乳剝は晶癖が立方体で、平均粒子サイズ  $0.25 \mu$  で、平均粒子サイズの 30% 以内に 95% 以上の

粒子を含む単分散乳剝であった。沈殿、水洗後ゼラチンを加え、pH を 8.0、pAg を 5.0 に調整し、塩化金酸カリウム  $2 \text{mM}/\text{molAg}$  を加え、60℃で 2 時間かぶらせた。その後 pAg を 8.5、pH を 5.0 に調整して試料分を分離し、色素を  $350 \text{ mg}/\text{molAg}$  を添加した。更に減感剤  $200 \text{ mg}/\text{molAg}$  を添加し、硬膜剤と界面活性剤を加え、下引加工したポリエチレンをラミネートとした紙支持体上に硝酸銀に換算して、 $3.7 \text{ g}/\text{m}^2$  の塗布量で塗布した。乾燥後各試料を適当な大きさに裁断し  $0.15 \text{ g}$  の測定量のあるウエッジを通過して露光した後、コダック社処方リ-72 現像液を用いて 20℃で 90 秒間現像し、液性定着液を用いて定着した後、水洗し、乾燥した。濃度測定の結果、表 1を得た。

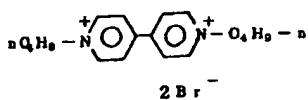
表中の S は、光学密度 0.75 のところで測定した値であり、色素半強の場合は 100 とし、その相対値で表わした。但し色素 (14) と (9) の複合、色素単独では感度が低すぎるため、A との併用の場合を 100 とした。D は最低感度であ

-19-

る。

表を作成するために使った比較のための減感剤 A とビナクリプトールイエローの構造と酸化還元電位、メタノール中での吸収極大は次のとおりである。

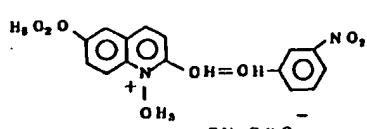
#### 化合物 A ( パラコート )



$2Br^-$

$E_{\text{ER}}$        $E_{\text{ox}}$        $\lambda_{\text{max}}$   
-0.48      >+2.00      264

#### 化合物 B ( ビナクリプトール・イエロー )



$E_{\text{ER}}$        $E_{\text{ox}}$        $\lambda_{\text{max}}$   
-0.72      +2.28      387

表 1

試料	色素及び減感剤	S	D =
1	色素 (14)	測定不可	0.11
2	” + 化合物 A	100	0.38
3	” + ” B	125	0.09
4	” + ” (1)	139	0.05
5	色素 (9)	測定不可	0.12
6	” + 化合物 A	100	0.21
7	” + ” B	150	0.09
8	” + ” (1)	215	0.08
9	” + ” (2)	196	0.02
10	” + ” (6)	184	0.07
11	色素 (3)	100	0.12
12	” + 化合物 A	105	0.23
13	” + ” B	115	0.09
14	” + ” (1)	142	0.04
15	” + ” (6)	132	0.02
16	” + ” (2)	128	0.03
17	色素 (13)	100	0.21
18	” + 化合物 A	103	0.24
19	” + ” B	104	0.09
20	” + ” (1)	126	0.04
21	” + ” (4)	118	0.01
22	” + ” (6)	118	0.03
23	色素 (7)	100	0.31
24	” + 化合物 A	86	0.40
25	” + ” B	99	0.22
26	” + ” (1)	120	0.09
27	” + ” (6)	110	0.09

-21-

-328-

-22-

次から明らかに本発明の新感度増感剤とシアニン色素の組み合わせで、高感度でカブリレベルが低く高感度な直接ポジ用ハロゲン化銀写真乳剤が得られた。

(4) 発明の効果

本発明の特徴は新感度増感剤を電子受容体として使い、増感色素との併用により、高感度で低カブリの直接ポジ用ハロゲン化銀写真感光材料が得られるという点にある。